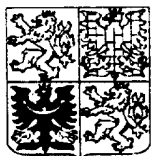


(19)

ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **3545-90**

(22) Přihlášeno: **17. 07. 90**

(30) Právo přednosti:
18. 07. 89 US 89/381179

(40) Zveřejněno: **17. 12. 97**
(Věstník č. 12/97)

(47) Uděleno: **09. 03. 98**

(24) Oznámeno udělení ve Věstníku: **13. 05. 98**
(Věstník č. 5/98)

(13) Druh dokumentu: **B6**

(51) Int. Cl.⁶:
C 02 F 3/10

(73) Majitel patentu:
KAMPEN Willem Hemmo, Charlotte, NC, US;

(72) Původce vynálezu:
Kampen Willem Hemmo, Charlotte, NC, US;

(74) Zástupce:
Všetečka Miloš JUDr., Praha 1;

(54) Název vynálezu:

**Způsob kontinuálního zpracování
výpalků, produkováných při fermentaci
a destilaci biologických materiálů**

(57) Anotace:

Postup kontinuálního zpracování výpalků, produkováných při fermentaci a destilaci biologických materiálů, přičemž se připravuje rmut, tento rmut se fermentuje kvasnicemi a pak destiluje za vzniku ethanolu a uvedených výpalků, který zahrnuje (a) vyčefení výpalků, zahrnující příčnou mikrofiltraci za použití anorganických membrán ze skupiny zahrnující keramické a minerální membrány majících velikost pórů v rozmezí od 0,1 do 10 μm, (b) podrobení vyčefěných výpalků prvnímu chromatografickému oddělování, při kterém se vedou vyčefené výpalky iontově selektivní kolonou pro oddělení glycerolu a betainu ve formě směsi od ostatních složek vyčefěných výpalků, (c) podrobení směsi glycerolu a betainu druhému chromatografickému oddělování, při kterém se vede tato směs druhou iontově selektivní kolonou, ve které se glycerol oddělí od betainu, a (d) vyčištění takto odděleného glycerolu a betainu.

Způsob kontinuálního zpracování výpalků, produkovaných při fermentaci a destilaci biologických materiálů.

5 Oblast techniky

Vynález se týká způsobu kontinuálního zpracování výpalků, produkovaných při fermentaci a destilaci biologických materiálů, jako jsou například kukuřice, pšenice a další obilí, cukrová třtina, řepa cukrovka, hrozny a další ovoce, brambory, maniok, čirok cukrový a další. Při tomto
10 postupu je možno vyrobit glycerin, betain, kyselinu jantarovou a/nebo kyselinu mléčnou, síran draselný a kyselinu L-pyroglutamovou. Při získávání uvedených látek se využívá fermentace a destilace určitých vhodných surovin za vzniku ethanolu a lihovarských výpalků, ze kterých se produkuje volně tekoucí suché lihovarské mláto nebo pevné hnojivo.

15

Dosavadní stav techniky

Výroba každého z výše uvedených produktů jinými způsoby je v současné době známa a komerčně se jednotlivých způsobů výroby uvedených produktů využívá. Ethanol se používá jako
20 nápoj, chemikálie a palivo a obvykle se vyrábí fermentačními a destilačními postupy, při kterých se vychází z biologických materiálů, jakými jsou například kukuřice, pšenice a další obilí, cukrová třtina nebo cukrová řepa, hrozny nebo jiné ovoce a brambory. I když je známo, že glycerol vzniká v malých množstvích jako vedlejší produkt při ethanolových fermentačních a destilačních postupech nebo při produkci kvasnic nebo extraktu z kvasnic, komerčně se glycerin
25 dosud vyrábí pouze postupy, při kterých se jako primární produkt získává mýdlo, nebo při kterých se glycerin syntetizuje z petrochemických surovin. Betain se obvykle vyrábí synteticky nebo krystalizací vodných roztoků řepné melasy. Kyselina jantarová se obvykle syntetizuje z kyseliny maleinové nebo z kyseliny octové, nebo se vyrábí pomocí vysoce specificky vedeného fermentačního postupu. Kyselina mléčná se obvykle vyrábí fermentací za použití mikro-
30 organismu *Lactobacillus delbrueckii*, *B. dextralacticus* nebo podobných mikroorganismů. Síran draselný se obvykle získává reakcí kyseliny sírové s chloridem draselným. Chlorid draselný se v přírodě vyskytuje obvykle jako minerál sylvin nebo sylvit.

Lihovarské suché mláto, charakterizované jako mláto s rozpustnými podíly (DDGS) nebo jako
35 mláto bez rozpustných podílů (DDG), se obvykle získává jako vedlejší produkt fermentačních a destilačních procesů. Toto lihovarské mláto DDG nebo DDGS je obvykle nasáknuto lepivými vedlejšími produkty, zejména glycerinem, takže toto mláto nemá volně tekutý charakter a velmi špatně se s ním manipuluje. Jestliže je substrátem, ze kterého se destilát vyrábí, cukrová třtina nebo řepa cukrovka, potom se získaný zbytek používá pouze jako kapalné hnojivo nebo
40 krmivová přísada, anebo tento zbytek představuje pouze nevyužitelný odpad.

Výroba ethanolu je dostatečně dobře známa a postupy přípravy ethanolu jsou velmi dobře popsány v příslušné dostupné odborné literatuře podle dosavadního stavu techniky. Výroba glycerinu je například popsána v patentu Spojených států amerických č. 2 160 245 (Hildebrandt)
45 nebo v patentu Spojených států amerických č. 2 772 207.

Určitý návrh toho, že glycerin může být hospodárněji získán z lihovarských výpalků, je obsažen v příspěvku: *Burriss, „Recovery of Chemical Such as Glycerol Dextrose, and Amino Acids from Dilute Broths“* (Získání chemikálií, jakými jsou zejména glycerin, extróza a aminokyseliny,
50 z řídkých zákvasů), který byl přednesen na konferenci „*International Conference on Fuel Alcohols and Chemical from Biomass*“, konané 10. až 12. prosince 1986 v Miami Beach na Floridě. Navržený způsob získání glycerinu zahrnuje velmi přesný sled operací včetně ultrafiltrace (na organické membráně s velikostí pórů menší než 0,1 mikrometru), nastavení pH, filtrace, iontového selektivního zpracování, zpracování iontovýměnným procesem a zpracování

aktivním uhlím. Tento náročný sled přesně vedených operací nepředstavuje nicméně komerčně přijatelný způsob výroby glycerinu.

Výroba betainu je například popsána v patentu Spojených států amerických č. 4 359 430 (Heikkila a kol.) a v japonských patentech JP 51/039625 a JP 80/045067. I když je výroba betainu z řepné melasy tedy známým komerčně přijatelným způsobem získání betainu, jak to vyplývá z výše uvedených patentů, není dosud známo vyrábět betain z lihovarských výpalků. Příčinou toho je značné zanášení chromatografické pryskyřice kvasinkami, mikroorganismy a dalšími přítomnými sloučeninami. Postup výroby glycerinu, betainu, kyseliny jantarové a volně tekoucího lihovarského suchého mláta, nebo výroba betainu a glycerinu z řepných melasových výpalků způsobem, prováděným podle vynálezu, není zatím z žádné dosud známé publikace známa, ani není známo, že by byla takto provozována.

15 Podstata vynálezu

Podstata způsobu kontinuálního zpracování výpalků, produkovaných při fermentaci a destilaci biologických materiálů ze skupiny, zahrnující kukuřici, pšenici a další obilí, cukrovou třtinu, řepu cukrovku, hrozny a další ovoce, brambory, maniok, čirok cukrový a další, přičemž se z uvedených biologických materiálů připravuje rmut, tento rmut se fermentuje kvasnicemi a pak destiluje za vzniku ethanolu a uvedených výpalků, spočívá podle předmětného vynálezu v tom, že tento postup zahrnuje následující stupně:

(a) vyčeření výpalků, zahrnující příčnou mikrofiltraci za použití anorganických membrán ze skupiny, zahrnující keramické a minerální membrány, majících velikost pórů v rozmezí od 0,1 do 10 μm ,

(b) podrobení vyčeřených výpalků prvnímu chromatografickému oddělování, při kterém se vedou vyčeřené výpalky iontově selektivní kolonou pro oddělení glycerolu a betainu ve formě směsi od ostatních složek vyčeřených výpalků,

(c) podrobení směsi glycerolu a betainu druhému chromatografickému oddělování, při kterém se vede tato směs druhou iontově selektivní kolonou, ve které se glycerol oddělí od betainu, a

(d) vyčištění takto odděleného glycerolu a betainu.

Ve výhodném provedení představují stupně fermentace, destilace, vyčeření, chromatografického oddělování a čištění část kontinuálního procesu.

Ve výhodném provedení stupeň vyčeření dále zahrnuje počáteční odstředivé oddělování pevných látek od kapalných složek předtím, než se podrobí výpalky mikrofiltraci.

Uvedená příčná mikrofiltrace se výhodně provádí v jednotce s membránami na bázi alfa oxidu hlinitého o velikosti pórů 0,2 μm .

Vyčeřené výpalky ze stupně (a) je možno ve výhodném postupu enzymaticky zpracovat k hydrolyzování proteinového materiálu.

Rovněž je výhodné, jestliže se permeát z mikrofiltračního stupně zkoncentruje před vedením tohoto podílu iontově selektivním materiálem na co možná nejvýše dosažitelnou koncentraci pevných látek, nejvýhodněji se permeát zkoncentruje na koncentraci 50 až 75 % pevného podílu a vzniklé krystalky síranu draselného se odstraní.

Uvedený první chromatografický oddělovací stupeň se provádí výhodně pole vynálezu za použití silné kyselé kationtovýmenné pryskyřice v draselné formě se střední velikostí částic přibližně 375 mikrometrů a s kapacitou retence vlhkosti přibližně 52,5 %. Podíl glycerol/betain z prvního chromatografického oddělovacího stupně se výhodně před odvedením do druhého chromatografického oddělovacího stupně zkoncentruje na přibližně 75 % hmotnostních.

Uvedený druhý chromatografický oddělovací stupeň se ve výhodném provedení podle vynálezu provádí za použití polystyrenové silné báze aniontovýmenné gelové pryskyřice v síranové formě se střední velikostí částic přibližně 350 mikrometrů a kapacitou retence vlhkosti v rozmezí od 41 do 46 %. Tento druhý chromatografický oddělovací stupeň výhodně zahrnuje odvedení uvedených vyčištěných výpalků do chromatografického oddělovacího systému, zahrnujícího silnou kyselou kationtovýmennou pryskyřici ve vápníkové formě se střední velikostí částic přibližně 350 mikrometrů a kapacitou retence vlhkosti v rozmezí od 57,5 do 61,0 %.

Při provádění postupu podle vynálezu se podíl glycerolu vyčistí iontovou výměnou, odpařením na koncentraci 80 až 85 % glycerolu, další destilací na téměř čistý glycerol a rafinací na ultračistý glycerol. Podíl glycerolu a podíl betainu, které pocházejí z druhého chromatografického oddělovacího stupně, se ve výhodném provedení postupu podle vynálezu každý podrobí iontové výměně, dalšímu zkoncentrování a vyčištění destilací a rafinací na glycerol a krystalizaci na hydrochlorid betainu a betain.

Podle vynálezu je nyní vůbec poprvé možné získat betain a/nebo glycerin z výpalků, pocházejících z fermentačního postupu výroby ethanolu, ve kterém bylo jako základní výchozí suroviny použito derivátů cukrové řepy. Rozhodujícími stupni jsou příprava krmiva mikrofiltrací a dva chromatografické separační stupně, provedené za účelem výroby glycerinu a betainu. Příčnou mikrofiltrací za použití anorganických membrán, která je následovaná hydrolyzou bílkovinného materiálu a/nebo odstraněním krystalů síranu draselného v procházející frakci (v případě, kdy je to požadováno) se získají velmi dobře vyčištěné výpalky. Takto získané vyčištěné výpalky mohou být nyní zahuštěny na velmi vysoký obsah sušiny za účelem dalšího zpracování ve dvou separačních chromatografických stupních, přičemž každý z těchto stupňů je prováděn na vlastní specifické pryskyřici, přičemž v těchto dvou chromatografických separačních stupních se po eluci získají dva eluáty s obsahem vysoce čistého glycerinu a betainu.

Nově navržený postup podle vynálezu má oproti dosud známým postupům, popsaným ve výše uvedených patentech, několik výhod, které spočívají zejména v úspoře energie a provozní vody, ve snížených provozních nákladech a v dosažených velmi vysokých koncentracích sušiny, jakož i ve velmi vysoké kvalitě glycerinu a betainu.

Postup podle vynálezu a zařízení k jeho provádění mohou být použity buď pro výrobu každého z uvedených produktů samostatně, nebo pro výrobu všech uvedených produktů, anebo pro výrobu libovolné kombinace těchto produktů v rámci fermentačních a destilačních nebo obdobných procesů, přičemž tato výroba vždy probíhá komerčně přijatelným způsobem.

Podle jednoho z aspektů předmětného vynálezu se kontinuálním způsobem získává glycerin z výpalků, produkovaných při fermentaci a destilaci takových biologických materiálů, jakými jsou kukuřice, pšenice a dalších obilí, cukrová třtina, řepa cukrovka, hrozny a další ovoce, brambory, maniok, čirok cukrový, sýrová syrovátka a další, při které se získá ethanol a uvedené výpalky, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje následující stupně:

(a) vyčištění výpalků, spočívající v tom, že se tyto výpalky podrobí příčné mikrofiltraci za použití anorganických membrán, majících velikost pórů v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů,

(b) vedení vyčištěných výpalků přes iontově selektivní materiál za účelem chromatografického oddělení glycerinu od ostatních složek vyčištěných výpalků, a

(c) vyčištění odděleného glycerinu.

5 Tento postup je výhodně charakterizován tím, že čerací stupeň výpalků dále zahrnuje výchozí odstředivé oddělení pevných složek od kapalných složek ještě předtím, než se uvedené výpalky podrobí mikrofiltraci.

10 Tento postup je dále výhodně charakterizován tím, že se jako materiál, ze kterého se výpalky získají, použije cukrovka, přičemž se vyčerené výpalky ze stupně (a) enzymaticky zpracují za účelem hydrolýzy bílkovinného materiálu.

10 Dále je tento postup výhodně charakterizován tím, že se jako materiál, ze kterého se výpalky získají, použije cukrovka, přičemž vyčerené výpalky se zahustí na obsah sušiny 50 až 75 % a rezultující krystaly síranu draselného se odstraní.

15 Dále je tento postup výhodně charakterizován tím, že se procházející frakce ze stupně mikrofiltrace zahustí na tak vysokou koncentraci sušiny, jaká je žádoucí před vedením této frakce skrze uvedený iontově selektivní materiál.

20 Tento postup je dále výhodně charakterizován tím, že uvedený čisticí stupeň zahrnuje iontovou výměnu, odpaření na koncentraci glycerinu v rozmezí od 80 do 85 %, dále destilaci k získání téměř čistého glycerinu a rafinaci za účelem získání ultračistého glycerinu.

25 Dalším aspektem předmětného vynálezu je postup získání výše uvedených výpalků, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje následující stupně:

(a) přípravu rmutu z biologických materiálů,

30 (b) fermentaci uvedeného rmutu za použití dostatečného množství kvasnic k získání fermentovaného rmutu, obsahujícího alespoň asi 9 gramů glycerinu a 40 gramů ethanolu na 100 gramů redukujícího cukru ve rmutu, a

(c) destilaci fermentovaného rmutu za účelem oddělení ethanolu od rmutu a získání uvedených výpalků.

35 Tento postup je výhodně charakterizován tím, že uvedené kvasnice obsahují imobilizované kvasinkové buňky.

40 Dále je tento postup výhodně charakterizován tím, že uvedený stupeň fermentace rmutu zahrnuje přimíšení kvasinek k uvedenému rmutu v množství vyšším než 100 gramů na litr rmutu.

Dále je tento postup výhodně charakterizován tím, že uvedený rmut se připraví tak, aby měl dextrózový ekvivalent alespoň rovný asi 80.

45 Rovněž je tento postup výhodně charakterizován tím, že se v průběhu prvních dvou třetin uvedeného fermentačního procesu udržuje v podstatě stabilní hodnota pH rmutu.

Dále je tento postup výhodně charakterizován tím, že fermentace uvedeného rmutu zahrnuje přidání kvasnic v takovém množství, že se získá fermentovaný rmut, obsahující alespoň 15 gramů glycerinu a 40 gramů ethanolu na 100 gramů redukujícího cukru ve rmutu.

50 Dále je tento postup výhodně charakterizován tím, že stupně vyčerení, chromatografické separace a vyčištění odděleného glycerinu se provádějí kontinuálně.

Dalším aspektem předmětného vynálezu je postup kontinuálního získávání glycerinu a betainu, produkovaných při fermentaci a destilaci cukrovky, při kterých se získá ethanol a uvedené výpalky, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje následující stupně:

- 5 (a) vyčerení uvedených výpalků, spočívající v tom, že se tyto výpalky podrobí příčně mikrofiltraci za použití anorganických membrán, majících velikost pórů v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů,
- 10 (b) první chromatografickou separaci vyčerených výpalků, spočívající ve vedení vyčerených výpalků iontově selektivní kolonou za účelem oddělení směsi glycerinu a betainu od ostatních složek vyčerených výpalků,
- (c) druhou chromatografickou separaci směsi glycerinu a betainu, spočívající ve vedení uvedené směsi druhou iontově selektivní kolonou, ve které se glycerin separuje od betainu, a
- 15 (d) vyčištění separovaného glycerinu a betainu.

Uvedený postup je výhodně charakterizován tím, že uvedené vyčerení dále zahrnuje úvodní odstředivé oddělení pevných složek od kapalných složek, a to ještě před tím, než se výpalky podrobí mikrofiltraci.

Rovněž je tento postup výhodně charakterizován tím, že se vyčerené výpalky ze stupně (a) enzymaticky zpracují za účelem hydrolýzy bílkovinného materiálu.

25 Dále je tento postup výhodně charakterizován tím, že se vyčerené výpalky zahustí na obsah sušiny 50 až 75 %, načež se vzniklé krystaly síranu draselného oddělí.

Tento postup je rovněž výhodně charakterizován tím, že se proud s obsahem glycerinu a betainu z první chromatografické separace zahustí na přibližně 75 % hmotnostních před tím, než se tento proud zavede do druhého chromatografického separačního stupně.

30 Dále je tento postup výhodně charakterizován tím, že se glycerinový proud a betainový proud, které opouštějí druhý chromatografický separační stupeň, odděleně podrobí iontové výměně, dalšímu zahuštění a vyčištění destilací a rafinací k získání glycerinu a krystalizaci k získání betainhydrochloridu nebo betainu.

Rovněž je tento postup výhodně charakterizován tím, že se procházejí frakce z čeracího stupně podrobí krystalizaci za vzniku krystalů síranu draselného a procházející frakce s obsahem glycerinu a betainu, která se zavádí do prvního chromatografického separačního stupně.

40 Tento postup je dále výhodně charakterizován tím, že uvedená první chromatografická separace v podstatě rozdělí glycerin a betain do prvního proudu a ostatní produkty včetně alespoň jednoho produktu ze skupiny, zahrnující kyselinu jantarovou, kyselinu mléčnou a kyselinu L-pyroglyutamovou, do druhého proudu, přičemž tento druhý proud se podrobí zpracování v dalších chromatografických separačních stupních za účelem oddělení jednoho z uvedených produktů, libovolné kombinace těchto produktů nebo všech uvedených produktů od zbývajících podílů.

Dále je tento postup výhodně charakterizován tím, že uvedená fermentace, destilace, vyčerení, chromatografická separace a vyčištění jsou částmi kontinuálního procesu.

50 Dalším aspektem předmětného vynálezu je postup kontinuálního získávání alespoň dvou produktů ze skupiny, zahrnující glycerin, betain, kyselinu jantarovou, kyselinu mléčnou a kyselinu L-pyroglyutamovou, z výpalků, produkovaných při fermentaci a destilaci takových biologických materiálů, jakými jsou kukuřice, pšenice a ostatní obilí, cukrová třtina, řepa cukrovka, hrozny a

ostatní ovoce, brambory, maniok, čirok cukrový, sýrová syrovátka a ostatní, při kterých se získá ethanol a uvedené výpalky, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje následující stupně:

5 (a) vyčeření výpalků, získaných při destilaci fermentovaného rmutu, podrobením těchto výpalků zpracování příčnou mikrofiltrací za použití anorganických membrán,

(b) vedení vyčeřených výpalků řadou iontově selektivních kolon za účelem chromatografického a/nebo fyzikálně-chemického oddělení každého produktu od ostatních složek vyčeřených výpalků, a

10 (c) vyčištění separovaného produktu.

Uvedený postup je výhodně charakterizován tím, že se jako materiál, ze kterého se výpalky získají, použije cukrovka, přičemž se vyčeřené výpalky ze stupně a/ enzymaticky zpracují za účelem hydrolýzy bílkovinného materiálu.

20 Tento postup je dále výhodně charakterizován tím, že se jako materiál, ze kterého se výpalky získají, použije cukrovka, přičemž se vyčeřené výpalky zahustí na obsah sušiny 50 až 75 %, načež se rezultující krystaly síranu draselného odstraní.

Charakteristickými produkty, získanými při těchto postupech, jsou glycerin, vyrobený výše uvedeným postupem, glycerin a betain, vyrobené postupem podle vynálezu, glycerin, betain a síran draselný, vyrobené postupem podle vynálezu, glycerin, betain a kyselina L-pyroglutamová, vyrobená postupem podle vynálezu, a dále glycerin a jeden produkt ze skupiny, zahrnující

25 betain, kyselinu jantarovou, kyselinu mléčnou a kyselinu L-pyroglutamovou, vyrobené postupem podle vynálezu, přičemž tyto produkty představují další aspekt předmětného vynálezu.

Dalším aspektem předmětného vynálezu je kontinuální postup získání betainu z řepných výpalků, získaných při fermentaci a destilaci cukrovky, při kterých se získá ethanol a uvedené

30 řepné výpalky, jehož podstata spočívá v tom, že zahrnuje následující stupně:

(a) vyčeření uvedených výpalků, získaných při destilaci fermentovaného řepného rmutu, podrobením těchto výpalků příčné mikrofiltraci za použití anorganických membrán, majících velikost pórů v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů,

35 (b) podrobení vyčeřených výpalků chromatografické separaci zavedením těchto vyčeřených výpalků do iontově selektivní kolony pro separaci betainu od ostatních složek vyčeřených výpalků, a

40 (c) vyčištění separovaného betainu.

Tento postup je výhodně charakterizován tím, že dále zahrnuje výchozí odstředivé oddělení pevných složek od kapalných složek ještě před tím, než se výpalky podrobí mikrofiltraci.

45 Rovněž je tento postup výhodně charakterizován tím, že se vyčeřené výpalky ze stupně a/ enzymaticky zpracují za účelem hydrolýzy bílkovinného materiálu.

Dále je tento postup výhodně charakterizován tím, že se vyčeřené výpalky zahustí na obsah sušiny 50 až 75 %, načež se rezultující krystaly síranu draselného odstraní.

50 Tento postup je dále výhodně charakterizován tím, že se procházející frakce ze stupně mikrofiltrace zahustí na tak vysokou koncentraci sušiny, jaká je žádoucí před zavedením uvedené frakce skrze uvedený iontově selektivní materiál.

Uvedený postup je dále výhodně charakterizován tím, že stupeň vyčištění separovaného betainu zahrnuje stupně iontové výměny, odpaření na koncentraci glycerinu 80 až 85 %, dále destilaci za vzniku téměř čistého glycerinu a rafinaci za vzniku ultra-čistého glycerinu.

- 5 Rovněž je tento postup výhodně charakterizován tím, že vyčeření, chromatografická separace a vyčištění jsou částí kontinuálního procesu.

Jak již bylo výše uvedeno, je jedním z hlavních cílů tohoto vynálezu vyrobit glycerin jako hodnotný koprodukt při fermentačním procesu, kterým je zejména fermentační proces, produkující ethanol. Při realizaci tohoto cíle postupem podle vynálezu se účinnost o sobě známých fermentačních a destilačních procesů, produkujících ethanol, zachová a navíc se ještě získá další cenný produkt.

15 Produkce ethanolu probíhá podle známých a v široké míře publikovaných schémat biologických reakcí. Při postupu podle vynálezu se toto známé schéma biologických reakcí usměrňuje tak, aby došlo ke zlepšené tvorbě glycerinu a/nebo ostatních vedlejších produktů a aby bylo této zlepšené tvorby dosaženo při relativně malém nebo případně žádném snížení účinnosti způsobu produkce samotného ethanolu.

20 Z výše uvedeného je tedy patrné, že dalším cílem vynálezu je získat betain nebo betain-hydrochlorid a/nebo kyselinu L-pyroglyutamovou jakožto koprodukt, případně koprodukty fermentačního procesu, při kterém se vychází ze substrátu, tvořeného cukrovkou nebo podobnými materiály. Dalším cílem vynálezu je získat kyselinu mléčnou a ostatní karboxylové kyseliny při uvedených fermentačních procesech, jakými jsou zejména fermentace mokré
25 rozemleté kukuřice nebo některé vinné fermentace, přičemž kyselina mléčná se zde produkuje ve výrazných množstvích. Cílem vynálezu je rovněž produkce suchého lihovarského mláta s rozpustnými podíly nebo bez rozpustných podílů, nebo pevné hnojivové předsměsi při fermentačně-destilačním procesu, přičemž tyto produkty jsou prosté lepivých vedlejších produktů, takže mají volně tekoucí charakter a snadno se s nimi manipuluje.

30 Nejobvykleji se fermentovaný rmut destiluje ve stripovací koloně, přičemž odpařený ethanol se odtahuje z hlavy této stripovací kolony. Zbývající výpalky se potom vyčeří odstředěním (je-li to zapotřebí) a následnou mikrofiltrací. Mikrofiltrační stupeň, při kterém se od výpalků oddělí částice s velikostí v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů, představuje klíčový stupeň pro získání
35 glycerinu, betainu a vedlejších produktů v ekonomicky přijatelných množstvích. Dřívější pokusy (Burris) získat glycerin navrhovaly ultrafiltraci (oddělení částic s velikostí menší než 0,1 mikrometrů) v kombinaci s dalšími zpracovatelskými stupni. V důsledku zanášení ultrafiltračních membrán se však získala pouze nedostatečná množství glycerinu a takto vedený proces nebyl ekonomicky přijatelný.

40 Neočekávaný účinek mikrofiltrace za použití anorganických membrán spočívá v tom, že se výpalky dobře vyčeří a při následné izolaci vedlejších produktů, jakým je například glycerin, se tyto vedlejší produkty získají ve zlepšených výtěžcích, v důsledku čehož je izolace těchto vedlejších produktů při fermentačně-destilačních procesech vůbec poprvé komerčně přijatelná.

45 V závislosti na charakteru výchozí suroviny se separovaná vyčeřená kapalina podrobí dalšímu zpracování, spočívajícím v rafinaci (je-li žádoucí), zahuštění, enzymatické hydrolyze bílkovinného materiálu, odstranění krystalů síranu draselného, jednom nebo několika chromatografických separačních stupních (za použití různých pryskyřic v případě, že se použije
50 více než jednoho separačního stupně), zahuštění a finálním vyčištění glycerinu, betainu, kyseliny L-pyroglytamové, kyseliny jantarové, kyseliny mléčné a/nebo síranu draselného, získaných v ekonomicky přijatelných množstvích. Rezultující produkty jsou navíc prosté lepivých vedlejších produktů a mají tedy volně tekoucí charakter a snadno se s nimi manipuluje.

Na připojených výkresech:

- obr. 1 znázorňuje schematicky proudové schéma způsobu podle vynálezu, a
- 5 - obr. 2 znázorňuje schematicky podobné proudové schéma, jaké je zobrazeno na obr. 1 s výjimkou, že tento obrázek znázorňuje způsob získání glycerinu a betainu podle vynálezu.

I když bude v následující části vynález popsán detailněji pomocí připojeného výkresu, na kterém je zobrazeno výhodné provedení způsobu podle vynálezu, je samozřejmé, že odborník v daném oboru bude schopen modifikovat zde popsané provedení a bude přitom stále dosahovat příznivé výsledky, plynoucí ze způsobu podle vynálezu. V souladu s tím je následující popis spíše obecně pojatým návodem, určeným pro osoby, které mají v zahrnutém oboru určitou odbornou kvalifikaci. Na připojeném obrázku 1 jsou schematicky vyznačeny jednotlivé stupně způsobu podle vynálezu a zařízení, nezbytné k provádění tohoto způsobu. Některé stupně a části uvedeného zařízení jsou odborníkům v daném oboru velmi dobře známe a proto zde nejsou zobrazeny detailně, ale budou detailněji popsány v následujícím popisu.

Je známo, že tvorba ethanolu při fermentačním procesu za použití kvasinek nebo jiných mikroorganismů je sdružena s růstem těchto mikroorganismů, přičemž tvorba glycerinu a kyseliny jantarové má k tvorbě alkoholu určitý vztah. Podle Embdem-Meyerhofova schématu převyšuje rychlost tvorby NADH z triosfosfátové oxidace rychlost acetaldehydové redukce, což svědčí o tvorbě normálního glycerinu, když buňka mající nedostatek ATP z glykolýzy, převede přebytek NADH do redukce dihydroxyaceton-fosfátu na glycerin. Dodatečné množství NADH je dodáno Krebovým cyklem kyseliny citronové. Použité zkratky NADH a ATP zde znamenají nikotinamidadenindinukleotid a adenosintrifosfát.

Při konvenčním dobře vedeném fermentačním procesu bez recyklování výpalků se ze 100 gramů spotřebovaného redukujícího cukru vytvoří asi 48 gramů ethanolu, 4 gramy glycerinu, 0,6 gramu kyseliny jantarové a malé množství kyseliny mléčné. Výrobci ethanolu, používající jako výchozí surovinu mokrou rozemletou kukuřici, získají ve fermentovaném rmutu výrazné množství kyseliny mléčné, čehož se rovněž dosáhne i při vinných a dalších fermentačních procesech.

Bez ohledu na to, jaká výchozí surovina se při fermentačním procesu používá, se připraví fermentovaný alkoholický rmut za použití kvasinek a/nebo jiných mikroorganismů. Nejdříve musí být stanoveno, zda je cílem fermentace zvýšení tvorby glycerinu a/nebo kyseliny jantarové, neboť je potom zapotřebí regulovat fermentační proces určitým způsobem. V průběhu buněčného růstu dochází k vysoké tvorbě sukcinátu, avšak v průběhu anaerobní fermentace je tvorba sukcinátu nízká. Vzhledem k tomu umožňují variace v růstu buněk při fermentačním procesu do jisté míry regulovat poměr glycerin/kyselina jantrová v rezultujícím fermentovaném rmutu.

Kromě toho v závislosti na výchozí surovině a/nebo na použitých fermentačních podmínkách mohou být betain, kyselina L-pyroglutamová, kyselina mléčná a další karboxylové kyseliny izolovány v ekonomicky přijatelných množstvích.

Bez ohledu na to, jaká výchozí surovina byla v prvním stupni fermentována, následuje po fermentaci destilace, která se výhodně provádí ve stripovací koloně, přičemž se v hlavě této stripovací kolony odtahují páry odpařeného ethanolu. Zbytek na spodku stripovací kolony, neboli výpalky, obsahuje buď všechny výše uvedené vedlejší produkty nebo alespoň část těchto produktů. Další zpracování těchto lihovarských výpalků závisí na tom, které vedlejší produkty mají být z těchto výpalků získány.

Bez ohledu na vedlejší produkt, který má být získán, následuje po destilaci čerčící proces, který může začít předběžným odstředěním v kombinaci s chemickým zpracováním nebo bez chemického zpracování. V některých případech se přidává proteáza nebo proteázy (enzym,

stravující bílkoviny) v rámci uvedeného předběžného zpracování za účelem rozložení peptidů a proteinů, které by jinak zanášely filtrační membrány v následujícím stupni. Po tomto případném předběžném zpracování se výpalky vedou do stupně příčné mikrofiltrace za použití anorganických membrán.

5

Tato mikrofiltrace, která je definována na jiném místě popisu jako podrobení výpalků příčné mikrofiltraci za použití keramických nebo anorganických membrán, majících velikost pórů v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů, rozdělí výpalky na procházející část a na zadrženou část a představuje stupeň, který je rozhodující pro produkci vyčěřených výpalků a získání výše uvedených vedlejších produktů v ekonomicky přijatelných množstvích.

10

Výše uvedená zadržená frakce se vede do provozu, určeného k výrobě hnojiv nebo živočišných krmiv. Procházející část z mikrofiltrace může být v závislosti na použité výchozí surovině čištěna za účelem zabránění zanášení níže uvedených chromatografických separačních pryskyřic. Procházející část se potom zahustí na pokud možno co nejvyšší obsah sušiny (50 až 75 %).

15

Zahuštěná procházející část se potom buď přímo podrobí chromatografické separaci (za účelem předběžného získání buď glycerinu, betainu, kyseliny jantarové, kyseliny L-pyroglyutamové nebo kyseliny mléčné), nebo se nejdříve podrobí krystalizaci (za účelem oddělení a získání síranu draselného z řepných výpalků). Jestliže má být vedlejším produktem glycerin, potom je chromatografickou separací iontová exkluze, následovaná iontovou výměnou, odpařením na koncentraci glycerinu 80 až 85 %, destilací k získání téměř čistého glycerinu, jakož i rafinací k získání ultra-čistého glycerinu.

20

Proud se vedlejšími produkty z výše uvedeného stupně chromatografické separace je veden ke zpracování na živočišné krmivo nebo do druhého separačního stupně, který může zahrnovat chromatografickou (pro získání betainu v případě, že výchozí surovinou je cukrovka) a/nebo fyzikálně-chemickou separaci pro získání kyseliny jantarové, kyseliny mléčné, kyseliny L-pyroglyutamové a/nebo betainu (v případě, že výchozí surovinou je cukrovka). V případě, že se jedná o proces, používající jako výchozí surovinu mokrou rozemletou kukuřici, potom je možné získat kyselinu mléčnou ekonomicky přijatelným způsobem právě v tomto druhém chromatografickém stupni. Stejně může být získán betain a také kyselina L-pyroglytamová v případě, že se jako výchozí surovina použije cukrovka. V takovém případě poskytuje první chromatografická separace glycerin a betain. Tyto produkty se potom rozdělí ve druhém chromatografickém stupni, načež se každý z obou produktů přečistí, zahustí a rafinuje. S výjimkou betainu se z cukrové třtiny vyrobí stejné produkty, jako z cukrovky.

25

30

35

Prvním procesním parametrem, majícím vliv na zlepšenou tvorbu glycerinu a/nebo kyseliny jantarové v průběhu fermentace, jsou samotné kvasnice, použité při fermentačním procesu. Bylo zjištěno, že vhodně imobilizované mikroorganismy zlepšují a zvyšují produkci glycerinu a kyseliny jantarové. Zvýšené produkce uvedených produktů se dosáhne v případě, že se použijí kvasnice ve stabilní iontové matici s vysokou hustotou, což ilustruje následující příklad.

40

45 Příklad 1

Rmut, připravený z celé rozemleté kukuřice, se podrobí tryskovému povaření po dobu dvou minut při teplotě 149 °C a potom zkapalňování při hodnotě pH 6,3 na dextrózový ekvivalent (DE) 20,3 a zcukření na DE 36 při pH 4,5. Imobilizované kvasinky se připraví smíšením 1,5 procenta hmotnostního roztoku alginátu sodného s výhodným poměrem hydratovaných kvasinek a sterilizovaného písku. Rezultující kaše se nalije přes síto (12 mesh) do vodného roztoku 0,5 M chloridu vápenatého a 1,5 % hmotnostního glukózy při pH a teplotě okolí. Při styku s roztokem chloridu vápenatého kapičky uvedené kaše vytváří perličky, které po

50

24 hodinách v ledničce při teplotě 4 °C želatinují a takto vytváří pevné perličky o průměru 2 až 4 mm.

5 Rmut se potom fermentuje ve dvou šaržích při teplotě 34 °C za použití jednak volných, a jednak imobilizovaných, kvasinek při koncentraci 5,0 gramu na litr.

10 Fermentace se provádí šaržovitě bez recyklování výpalků při pH 5,0, které se nastaví za použití hydroxidu sodného. V následující tabulce 1 jsou srovnány obě fermentační šarže s ohledem na výtěžky glycerinu a kyseliny jantarové.

Tabulka 1

	Glycerin (gramů)	Kyselina jantarová 100 gramů redukujícího cukru
15 Volné kvasinky	3,38	0,67
Imobilizované kvasinky	4,09	0,87

20 Dalšími parametry, které musí být při způsobu podle vynálezu regulovány, jsou koncentrace kvasnic a DE, nebo uhlohydrátová koncentrace. Když se koncentrace kvasnic a koncentrace uhlohydrátů zvýší, potom se zvýší i produkce glycerinu a kyseliny jantarové. Tato skutečnost je demonstrována v následujícím příkladu 2.

25 Příklad 2

Rmut se připraví z celé rozemleté kukuřice a fermentace se započne při pH 4,9 a DE 27 za použití volných kvasinek a teploty 33 °C. Fermentace se provádí v šaržích bez recyklování výpalků. V následující tabulce 2 jsou shrnuty výsledky (výtěžky glycerinu a kyseliny jantarové) pro různé koncentrace kvasinek a různé DE.

Tabulka 2

	Koncentrace kvasinek per 10 ⁶ ml	DE (gramů)	Glycerin	Kyselina jantarová 100 gramů redukujícího cukru
35	100	27	3,03	0,49
	300	27	3,07	0,52
40	500	27	3,19	0,61
	500	46	3,37	0,64
	1500	90	5,01	0,88

45 Tyto výsledky prokazují zvýšenou produkci glycerinu a kyseliny jantarové v případech, kdy se během fermentace zvýší koncentrace kvasinek a koncentrace uhlohydrátů.

50 Dalšími proměnnými, kterými může být při způsobu podle vynálezu optimalizována produkce požadovaných produktů při zachování nezhoršené produkce ethanolu, jsou osmotický tlak, udržovaný v průběhu fermentace, koncentrace rozpuštěného oxidu uhličitého, hodnota pH, teplota, volba použitého mikroorganismu, způsob fermentace a formulování a příprava fermentačního média. Zvýšený osmotický tlak, odvozený od recyklování výpalků, zvýšená koncentrace rozpuštěného podílu a/nebo zvýšená teplota zvyšují produkci glycerinu a kyseliny jantarové stejně jako zvýšené množství rozpuštěného oxidu uhličitého.

Kvasinky a většina dalších mikroorganismů jsou schopné regulovat si velmi účinně vnitřní pH v rozmezí při rmutu od asi 3 do asi 7 a ovlivnění fermentačního procesu variacemi pH je tedy minimální. Nicméně bylo stanoveno, že produkce glycerinu a kyseliny jantarové může být zlepšena v případě, kdy se v průběhu první poloviny fermentačního stupně udržuje v podstatě konstantní pH (kdy se tvoří podstatné množství glycerinu a kyseliny jantarové) přidáváním vhodné alkálie, kterou je například uhličitan sodný.

Charakter fermentačního média, neboli fermentačního rmutu, rovněž ovlivňuje produkci glycerinu a kyseliny jantarové v důsledku interakčních účinků, probíhajících a uplatňujících se v samotném výchozím surovinovém produktu; jde zejména o koncentraci libovolného zkapalňujícího enzymu, poměr fermentovatelných cukrů k necukrům, typ přítomných necukrů a nutriční požadavky zvoleného fermentačního mikroorganismu.

Správná volba výše popsaných parametrů vede ke zlepšené produkci glycerinu a kyseliny jantarové při způsobu podle vynálezu. V následujících příkladech je demonstrován vliv těchto parametrů na produkci glycerinu a kyseliny jantarové.

Příklad 3

Rmut, připravený z rozemleté celé kukuřice, byl vysaven tryskovému povaření po dobu 3 minut při teplotě 152 °C, zkapalněn na DE 20,6 a částečně zcukřen. Šarže tohoto rmutu byly potom fermentovány a destilovány za použití provozních parametrů, uvedených v následující tabulce 3. V této tabulce jsou rovněž uvedeny získané výsledky.

Tabulka 3

Procesní parametry	Šarže			
	A	B	C	D
YCC	1,2	3,1	9,0	26,5
DE	33,2	56,3	78,7	78,7
Recykl	0	38,3	44,1	71,4
Teplota	30	34	35	35
pH	4,5	5,5	6,0	5,0
Hlava	atm.	0,0112	0,016	0,008
Typ kvasnic	volné	imobil.	Imobil.	Imobil.
Doba	58	39	12	9
Výtěžky v g na				
100 g redukovatelného				
cukru:				
Ethanol	44,9	44,1	42,0	44,7
Glycerin	4,8	5,8	8,3	12,3
Kyselina jantarová	0,6	0,7	1,1	1,4

V předcházející tabulce se YCC vztahuje ke koncentraci kvasinek v g/l, přičemž 1 gram obsahuje asi 10^{10} buněk. DE znamená dextrózový ekvivalent po zcukření. Recykl znamená procentické množství recyklovaných výpalků. Teplota je fermentační teplotou ve stupních Celsia. PH znamená hodnotu pH, která se udržuje v první polovině fermentačního procesu přidávky uhličitanu sodného. Symbol „hlava“ znamená hydrostatický tlak v Mpa. Doba fermentace je uvedena v hodinách.

Z výsledků pro jednotlivé šarže je zřejmé, že výtěžky glycerinu a kyseliny jantarové se zvyšují v každé následující šarži, což je doprovázeno pouze nepatrným záporným vlivem na produkci samotného ethanolu.

5

Příklad 4

Rmut byl připraven z vyčiřené a pasterované konečné melasy, přičemž jednotlivé šarže tohoto rmutu byly potom fermentovány a destilovány z použití procesních parametrů, které jsou společně se získanými výsledky uvedeny v následující tabulce 4.

10

Tabulka 4

15	Procesní parametry	Šarže				
		A	B	C	D	E
	YCC	1,0	3,0	18,2	32,0	20
	Reduk. Cukr	184	184	192	200	200
	Recykl	0	24,7	43,0	37,9	48,4
20	Teplota	30	34	34	35	35
	Hlava	atm.	0,006	0,013	0,015	0,008
	Typ kvasnic	volné	volné	imobil.	imobil.	imobil.
	Fermentace	šarž.	šarž.	šarž.	kontin.	šarž.
	Doba	51	27	10	6	12
25	pH	4,5	5,0	6,0	5,5	5,0
	Výtěžky v g na 100 g reduk. Cukru:					
	Ethanol	48,3	47,8	43,9	46,4	45,1
30	Glycerin	3,7	4,3	8,4	5,1	10,9
	Kyselina jantarová	0,5	0,6	1,0	0,8	1,2

V předcházející tabulce se symbol „Reduk. Cukr“ vztahuje ke koncentraci redukcujícího cukru v g/l a symbol „Fermentace“ určuje, zda byla fermentace provedena šaržovitě nebo kontinuálně. Ostatní zde použité symboly mají stejný význam jako v tabulce 3.

35

Z výsledků, uvedených v předcházející tabulce, je zřejmé, že mohou být zvoleny provozní podmínky, při kterých se sice nedosahuje maximální produkce glycerinu a kyseliny jantarové, avšak při kterých se dosahuje skutečně pouze nepatrného záporného vlivu na produkci samotného ethanolu.

40

Příklad 5

Za účelem ilustrace i dalších provedení způsobu podle vynálezu, při kterých nemusí být dosaženo vždy neoptimálnější produkce glycerinu a kyseliny jantarové, byl připraven dřevný hydrolyzát ze žlutého smrku. Tento hydrolyzát byl vyčiřen a potom šaržovitě fermentován. PH bylo drženo konstantní po dobu 25 hodin, přičemž výpalky nebyly recyklovány. Fermentace byla provedena za podmínek, které jsou společně s dosaženými výsledky uvedeny v následující tabulce 5.

50

Tabulka 5

	Procesní parametry	Šarže		
		A	B	C
5	YCC	15,0	40,0	40,0
	Reduk. Cukr	54,3	54,3	74,1
	Teplota	31	33	34
	Hlava	atm.	0,002	0,008
	Typ kvasnic	volné	imobil.	imobil.
10	Fermentace	šarž.	šarž.	šarž.
	Doba	68	43	41
	pH	5,0	5,5	5,0
	Výtěžky v g/100 g reduk. Cukru			
15	Ethanol	29,4	34,5	40,0
	Glycerin	3,4	3,9	6,9
	Kyselina jantarová	0,5	0,8	1,1

20 Při způsobu podle vynálezu se fermentovaný rmut, připravený podle libovolného z předcházejících příkladů, potom dále zpracuje za účelem získání čistého glycerinu, odvozeného z přírodních zdrojů (a tedy majícího vysokou čistotu) a/nebo kyseliny jantarové. Po tomto dalším zpracování může být rezultující pevný podíl vysušen za účelem získání DDG a DDGS a/nebo hnojivové předsměsi, které mají volně tekoucí charakter, přičemž se s těmito produkty lépe manipuluje než s obdobnými produkty, získanými dosud známými postupy v důsledku toho, že

25 z nich byl oddělen glycerin.

Obvykle je prvním dalším zpracovatelským stupněm destilace fermentovaného rmutu za účelem získání ethanolu. Pro tuto destilaci lze použít stripovací kolonu, která je schopna zpracovat kapalný proud s obsahem určitého pevného podílu. Zbytek u dna kolony (nikoli výpalky) se

30 potom odstředí (v případě, že je to žádoucí) a takto získaná kapalná frakce se potom zpracuje v čeracím stupni za účelem odstranění dispergovaného pevného podílu a získání (jiskrně) čiré kapaliny. Vyčerení se dokončí (příčnou) mikrofiltrací za použití mikrofiltračního systému, obsahujícího keramické nebo minerální membrány. Při mikrofiltraci se v závislosti na použité membráně od výpalků oddělí částice s velikostí v rozmezí od 0,1 do 10 mikrometrů.

35 Vysokých výkonů mikrofiltračního zařízení může být dosaženo počítačem řízeným zpětným promýváním membrán a vhodnou volbou membrán. Tyto nové mikrofiltrační membrány jsou jako takové známé a jsou komerčně dostupné u známých dodavatelů. Takovéto mikrofiltrační zařízení může být přímo zabudováno do celkového zařízení, ve kterém se provádí způsob podle

40 vynálezu.

Chemické vyčerení může být provedeno tak, že se odebere asi 20 procent z celkového množství výpalků a hodnota pH této odebrané části se za varu nebo při teplotě blízké varu nastaví na 9,0 až 12,0. Hodnota pH zbylé části výpalků se nastaví hydroxidem sodným, hydroxidem vápenatým

45 a/nebo uhličitánem sodným při praktikovatelné teplotě na 4,5 až 7,5. Obě uvedené části se potom smísí, přičemž se vytvoří sraženina, odpovídající soli, jejíž oddělení se zlepší tím, že se před jejím odstředěním přidá polyelektrolyt. V závislosti na použité výchozí surovině následuje po mikrofiltraci nebo chemickém vyčerení stupeň (částečného) změkčení za účelem snížení koncentrace dvoumocných kationtů vápníku a hořčíku. Tím se zabrání zanášení a ucpávání dále

50 použité ionto-exkluzní pryskyřice solným depozitem dvoumocných kationtů, což potom výrazně snižuje účinnost použité pryskyřice.

Když byly výpalky vyčeřeny, mohou být zavedeny do odparky za účelem odstranění pokud možno co největšího množství vody a tedy dosažení pokud možno co nejvyšších koncentrací sušiny. V důsledku předcházejícího vyčeření výpalků má při koncentračním procesu celkový koeficient přestupu tepla příznivější hodnotu než v případě, kdy výpalky nebyly vyčeřeny, neboť
 5 zanášení teplosměnných ploch pevným podílem výpalků je omezeno na minimálně možnou míru.

Vyčeřené a zahuštěné výpalky se potom vedou do ionto-exkluzního zařízení, jaké je například komerčně dostupné u firmy Illinois Water Treatment Company of Rockford, Illinois, a které obsahuje vhodnou pryskyřici, jakou je například pryskyřice SM-51-Na firmy IWT nebo obdobná
 10 pryskyřice Dowex 50-WX8, dostupná u firmy Dow Chemical. Při průchodu výpalků iontoměničovým zařízením dochází k zadržení glycerinu, zatímco ostatní složky výpalků sloupcem prochází. Účinnost této izolace se pohybuje od asi 80 % do asi 98 % a čistota izolovaného glycerinu se pohybuje v rozmezí od asi 80 % do asi 90 %. Použitým zařízením může být jednoduchý nebo násobný kolonový systém, pracující jako pulzní lože, nebo jako simulované
 15 pohyblivé lože.

Za účelem zachování nebo zvýšení čistoty produktu a/nebo účinnosti izolace může být použito recyklování eluátu. Jakožto desorbent může být použit kondenzát z libovolné odparky, použité v tomto systému, přičemž poměr desorbentu k přiváděným výpalkům leží v rozmezí od asi 1,6 do
 20 asi 3,0. Taková kolona je potom iontově vyvážená a nepotřebuje žádnou regeneraci.

Výtok z kolony pro izolaci glycerinu může být po zahuštění zaveden do podobné kolony za účelem izolace kyseliny jantarové. Zředěný roztok kyseliny jantarové se potom zahuští v odparce a přečistí krystalizací. Rezultující proud vedlejšího produktu z ionto-exkluzního stupně, a to před
 25 nebo po izolaci kyseliny jantarové, je ideální pro použití jako zpětný proud při fermentaci. Je to „čistý“ proud, který zvýší hladinu osmotického tlaku a sníží spotřebu procesní vody.

Proud glycerinu z ionto-exkluzního aparátu může být dále vyčištěn na iontoměničích se směsným ložem a potom ještě zahuštěn a přečištěn do požadovaného stupně čistoty. Takové zahuštění a přečištění může být například provedeno použitím energeticky účinné vakuové odparky
 30 s násobným parním účinkem a destilační a rafinační jednotky, jakou je například jednotka, komerčně dostupná u firmy G. Mazzoni SpA, Itálie, přičemž koncentrovaný glycerin se potom případně dezodoruje, bělí, filtruje a/nebo leští.

35

Příklad 6

Výpalky z provozu pro výrobu ethanolu z mokré mleté kukuřice byly odstředěny a získané řídké výpalky byly podrobeny mikrofiltraci v mikrofiltrační jednotce s keramickou membránou. Čirá
 40 procházející část byla částečně změkčena a potom zahuštěna odpařením na obsah sušiny 73 %, přičemž si takto zahuštěná procházející část ještě zachovává vlastnosti Newtonovy kapaliny. Tato část byla potom s obsahem sušiny asi 60 % přiváděna do systému IWT Adsep, tvořeného kolonou o průměru 7,62 cm, naplněnou do výšky 158 cm pryskyřicí typu IWT SM-51-Na. Koncentrát byl přiváděn rychlostí 0,81 l/min.dm² ve 20% pulzech při 1,4421/pulz. Výtok,
 45 obsahující glycerin, byl potom zaveden do iontoměničové jednotky s IWT-směsným ložem za účelem zlepšení čistoty glycerinu. Potom byla nastavena hodnota pH výtoku na 7,0 hydroxidem sodným, načež byl výtok zahuštěn odpařením za použití zařízení Mazzoni na obsah glycerinu 83,1 % hmotnostního a destilován a rafinován k získání glycerinu stupně CP/USP vysoké kvality. Obsah jednotlivých složek v některých stupních procesu je hmotnostně uveden v následující
 50 tabulce 6.

Tabulka 6

	Složka	Výpalky	Vyčepené a zahuštěné výpalky	Výtok z Adsep	Finální produkt
5					
	Celková sušina	7,37	5,01	1,21	stopy
	Protein	2,36	1,07	stopy	—
	Uhlohydráty	1,19	0,38	0,03	—
	Tuky	0,007	0,003	0,001	—
10	Popel	0,84	0,77	0,09	—
	Kyselina mléčná	1,42	1,32	0,05	stopy
	Kys. Jantarová	0,09	0,08	0,006	—
	Jiné	0,343	0,306	0,026	stopy
	Glycerin	1,01	0,96	0,94	0,924
15	Voda	92,63	8,91	15,687	0,007
	Celkem	100,00	13,92	18,04	0,931
	Glycerin (%)	1,01	6,90	5,19	99,25
	Na (ppm)	10 700		740	
	K (ppm)	4500		70	
20	Mg (ppm)	960		70	
	Ca (ppm)	240		4	
	Mn (ppm)	90		2	

25 V následující části popisu bude popsán příklad, při kterém se získají ethanol, glycerin, kyselina jantarová a kyselina mléčná.

Příklad 7

30 Rmut, připravený z rozemleté odklíčkové kukuřice (yellow dent number two corn), byl povařen a zkapalněn na dextrózový ekvivalent (DE), rovný 21,3. Rmut byl potom částečně zcukřen a následně fermentován za použití společně imobilizovaných kvasinek *Saccharomyces cerevisiae* s glukamylázou, přičemž bylo použito fermentačních podmínek, které jsou společně s dosaženými výsledky uvedeny v následující tabulce 7.

35

Tabulka 7

	Procesní parametry	Šarže		
		A	B	C
40	YCC	107	118	15
	DE na počátku fermentace	82	84	21
	Recykl	83	84	40
	Teplota	38	39	34
45	pH	6,8	7,2	5,0-3,9
	Hlava	0,11	0,112	atm.
	Výtěžky v g/100 gramů reduk. Cukru			
	Ethanol	43,9	43,1	47,9
50	Glycerin	17,0	20,2	9,1
	Kyselina jantarová	1,8	1,9	0,8
	Kyselina mléčná	stopy	stopy	11,9

Symbol pH v předcházející tabulce 7 se vztahuje k hodnotě pH, která se udržuje během prvních dvou třetin fermentačního procesu přidáváním uhličitanu sodného v šarži A a směsi hydroxidu sodného a siřičitanu sodného v šarži B. Symbol „Hlava“ se vztahuje k hydrostatickému tlaku ve fermentoru, vyjádřeném v MPa. Doba fermentace je vyjádřena v hodinách.

5

Proces, vedený v tabulce pod označením šarže C, se liší od procesů šarže A a šarže B. Proces šarže C je založen na produkci ethanolu z mokré rozemleté kukuřice. Fermentace se provádí kontinuálně a hodnota pH se v průběhu fermentace nechá měnit od výchozí hodnoty 5,0 do konečné hodnoty 3,9.

10

Z výsledků, uvedených v tabulce 7, je zřejmé, že se dosáhne podstatného zlepšení produkce glycerinu, přičemž to však má pouze relativně malý negativní účinek na produkci ethanolu. Produkce glycerinu a kyseliny jantarové může být ještě dále zlepšena, ale to už má výrazný negativní vliv na produkci ethanolu.

15

Při procesech podle příkladu 7 se fermentovaný rmut potom destiluje za účelem odehnání ethanolu. Rezultující spodek ze dna kolony (výpalky) se potom vyčeří za účelem získání čiré kapaliny. Výhodně se k odstranění tuhých částic použije mikrofiltrační systém s anorganickými a/nebo organickými membránami, majícími velikost pórů v rozmezí od asi 0,1 do asi 10 mikrometrů. Tyto anorganické membrány vůbec poprvé umožňují velmi dobré vyčeření výpalků. Horké výpalky buď bezprostředně po destilaci anebo po odstředění a/nebo filtraci za účelem odstranění hrubých částic mohou být nyní již zpracovány za účelem získání požadovaných produktů. S výhodou používané zpětné proplachování membrán, řízené počítačem, umožňuje vysoké mikrofiltrační prosazení a eliminuje potřebu chemického čištění membrán, které membrány více poškozuje. Výpalky mohou být předběžně zpracovány chemicky za účelem vytvoření vloček, které za regulovaných podmínek vytvoří „dynamickou membránu“, zlepšující vyčeření výpalků. K tomuto účelu mohou být do zařízení podle vynálezu zabudována známá filtrační zařízení s výše vymezenými charakteristikami.

20

25

30

Uvedená filtrace poskytne koncentrát, neboli zadrženou frakci, která se dále zpracovává na DDG nebo DDGS, živočišné krmivo, složku lidských potravin nebo hnojivovou bázi, ke které může být přidán proud vedlejších produktů z dále popsaného chromatografického separačního postupu. Kromě toho mikrofiltrace poskytne procházející frakci, která může být případně změkčena za účelem odstranění dvojmocných kationtů, které by jinak zanášely a ucpávaly dále zařazenou separační pryskyřici, nebo dále zařazené separační pryskyřice.

35

40

Vyčeřené výpalky se v následujícím stupni zahustí na pokud možno co nejvyšší obsah sušiny. V důsledku provedeného vyčeření mají celkové součinitele převodu tepla výhodnější hodnoty vzhledem k tomu, že při odpařování vody nedochází k vytváření sedimentů tuhého podílu na teplosměnných plochách. V případě, že je fermentačním substrátem cukrovka, potom má ochlazení a/nebo přidání kyseliny sírové za následek vytvoření síranu draselného, který může být izolován krystalizací za účelem získání dalšího cenného vedlejšího produktu.

45

50

Potom následuje chromatografická separace vyčeřeného a zahuštěného podílu výpalků. Při výhodném provedení této chromatografické separace se vyčeřené a zahuštěné výpalky zavedou do ionto-exkluzního zařízení, obsahujícího vhodnou pryskyřici. Glycerin, který je neionizovanou sloučeninou, není ovlivněn Donnanovými potenciály a volně se distribuje ve vodné pórové struktuře zrn pryskyřice, zatímco iontové sloučeniny prochází okolo zrn pryskyřice a vystupují z ionto-exkluzního zařízení jako první. Ionto-exkluzní a iontoměničová pryskyřice může být v draselné monovalentní formě, což umožňuje v maximální míře separaci iontových a neiontových složek, jakož i zlepšenou tvorbu síranu draselného. Dosažitelná účinnost izolace glycerinu se pohybuje v rozmezí od asi 80 % do asi 98 %, zatímco čistota izolovaného glycerinu se pohybuje v rozmezí od asi 80 % do asi 98 %.

Jako chromatografického separačního zařízení může být použito jednokolonového nebo vícekolonového systému, který může být provozován jako pulzní lože nebo jako simulované pohyblivé lože při kontinuálním provozu. Jako desorbent zde může být použit kondenzát z některé odparky, zařazené v systému, čímž se sníží na minimum spotřeba procesní vody. Poměr desorbentu k izolovanému glycerinu se pohybuje v rozmezí od asi 10 do asi 25. Takový systém je iontově vyvážen a normálně nepotřebuje žádnou regeneraci.

Proud vedlejších produktů, obsahující kyselinu jantarovou a kyselinu mléčnou, může být zahuštěn na pokud možno co nejvyšší obsah sušiny, načež mohou být kyselina jantarová a kyselina mléčná separovány v dalším chromatografickém separátoru za použití buď kyselinové retardace, nebo iontové exkluze. Proud s obsahem kyseliny jantarové se zahustí a kyselina se izoluje krystalizací. Obdobně může být standardními postupy izolována i kyselina mléčná. Iontová výměna produktových proudů ve většině případů zlepší čistotu uvedených produktů. V závislosti na pryskyřici, výchozím substrátu a použitých provozních podmínkách mohou betain a glycerin vystupovat z chromatografického separačního stupně společně. Potom je nezbytné použít následnou chromatografickou separaci za účelem získání betainového proudu, ze kterého může být betain izolován standardními postupy. Znameního rozdělení se dosáhne použitím pryskyřice IWT-AM-63 nebo obdobné pryskyřice. Bylo izolováno 98 procent glycerinu a více než 92 procent betainu. Desorbentem může být některý z kondenzátů, produkovaných v rámci procesu. Při provozním testu, prováděném při teplotě 60 °C, bylo jako desorbentu použito 5,7 kilogramů vody na kilogram betainu a 13,6 kilogramů vody na kilogram glycerinu, přičemž bylo získáno 395 mg betainu za minutu na cm² a 166 mg glycerinu za minutu na cm².

Glycerinový proud se zahustí v odparce na obsah sušiny přibližně rovný 85 %. Koncentrovaný surový glycerin může být předtím, než se zavede do rektifikační sekce vysoce účinné destilační kolony, neutralizován. V důsledku odtahování produktu a přímého vstřikování páry se v koloně udržuje nízký parciální tlak, což snižuje na minimum rozklad glycerinu. Glycerin, opouštějící odparku, se vede do kondenzoru, načež se dezodoruje párou a bělí granulovaným aktivním uhlím. Spotřeba aktivního uhlí je minimální vzhledem k již relativně čistému stavu běleného glycerinu. Produkt se potom vede přes lešticí filtry a chladič k získání ultra-čistého glycerinu. Odpařovací, destilační a rafinační zařízení jsou o sobě známá a jsou dostupná včetně designových zlepšení oproti konvenčním zařízením pro produkci glycerinu u firmy G. Mazzoni SpA (Itálie).

Způsobem podle vynálezu je rovněž možné získat glycerin, kyselinu jantarovou, betain, kyselinu L-pyroglyutamovou, síran draselný a pevné hnojivo z řepných melasových výpalků, a to bez specifické přípravy těchto výpalků za účelem zvýšení jejich obsahů glycerinu a kyseliny jantarové. Takový proces je ilustrován v následujícím příkladu.

Příklad 8

Jak je to ilustrováno na připojeném obrázku 2, jsou výpalky z provozu pro výrobu ethanolu z řepné melasy zpracovány na ultra-čistý glycerin a betainhydrochlorid kontinuálním způsobem. V průběhu fermentace nebyl učiněn opatření pro zlepšenou tvorbu glycerinu. Horké výpalky byly vyčerpeny v příčné mikrofiltrační jednotce s membránou z alfa-modifikace oxidu hlinitého (0,2 mikrometru). Získaná procházející část byla enzymaticky zpracována při teplotě 50 °C za účelem hydrolyzy bílkovinného materiálu a následně odpařena na obsah sušiny vyšší než 66 % hmotnostních. Ochlazením a krystalizací v malaxéru se vytvoří krystaly síranu draselného, které se izolují odstředěním, promytím a vysušením k získání technicky čistého síranu draselného, který je v této formě cennějším produktem, než kdyby byl ponechán ve zbývajících výpalcích (hnojivo). Kapalný podíl z odstředivky se potom vede do prvního chromatografického separačního systému, ve kterém se směs betainu plus glycerinu oddělí od zbývajících podílů. Tento ionto-exkluzní systém používá silně kyselou kationtoměničovou pryskyřici v draselné

formě s velikostí částí přibližně 375 mikrometrů a s vlhkostní retenční kapacitou asi 52,5 % forma H⁺; IWT SM-51. Produktový proud obsahuje celkem 36,3 % sušiny s přibližně 92 % čistotou, týkající se glycerinu plus betainu. Jako desorbent se použije voda. Tento produktový proud se potom zahustí na celkový obsah sušiny 75 %, načež se zavede do druhého, značně
 5 menšího chromatografického systému, který obsahuje polystyrenovou silně bázičnou aniontoměničovou pryskyřici v sulfátové formě. Její střední velikost částic je přibližně rovna 350 mikrometrům a její vodná retenční kapacita činí 41 až 46 %. Obě uvedené pryskyřice splňují všechny požadavky, kladené na látky, používané při krmivových a potravinových aplikacích (FDA Regulation Title 21, Subpart A, Section 173.25). Jako desorbent se i v tomto případě
 10 použije voda. Tento druhý chromatografický separační stupeň poskytuje glycerinový proud s čistotou 97,6 % (po iontové výměně na směsném loži) a betainový proud s čistotou 88,2 %. Glycerinový proud se potom zpracuje na ultračistý glycerin za použití zařízení G. Mazzoni SpA. Betainový proud se zase zpracuje na čistý betain a betainhydrochlorid. Celkem bylo izolováno 88,5 % glycerinu a 93,2 % betainu.

15 Zbývající výpalky se potom smísí s produktovým proudem z prvního chromatografického separačního stupně, se zadržnou frakcí z mikrofiltračního stupně a s produktovými proudy z čištění glycerinu, načež se rezultující směs zahustí a vysuší na pevnou hnojivovou předsměs nebo krmivovou přísadu.

20 Ve druhém chromatografickém separačním stupni jiná použitá pryskyřice rovněž poskytne čistý glycerinový a čistý betainový proud. Touto pryskyřicí je silně kyselá kationtoměničová pryskyřice ve vápenaté formě se střední velikostí částic 350 mikrometrů a vlhkostní retenční kapacitou (forma H⁺) 57,5 až 61,0 %. Kyselina jantarová a kyselina L-pyrolutamová se
 25 neizolují.

V následující tabulce 8 jsou uvedeny koncentrace hlavních složek ve hmotnostních procentech v jednotlivých stupních zpracování.

30

Tabulka 8

	Celková sušina	Suspendovaná frakce	Glycerin	Betain
35 Výpalky	7,5	1,0	0,7	1,5
Procházející frakce z mikrofiltrace	6,5		0,7	1,5
Koncentrát po zahuštění	60,0		6,3	13,5
40 Po první chromatografické separaci	36,3		10,6	22,7
Koncentrát po zahuštění	75,0		22,0	47,0
45 Glycerinový proud po druhé chromatografické separaci	38,2		37,3	
Betainový proud po druhé chromatografické separaci	23,7		0,5	20,9
50				

Předcházející konkrétní příklady mají pouze ilustrativní charakter a rozsah vynálezu nikterak neomezuji.

PATENTOVÉ NÁROKY

5

1. Způsob kontinuálního zpracování výpalků, produkovaných při fermentaci a destilaci biologických materiálů ze skupiny, zahrnující kukuřici, pšenici a další obilí, cukrovou třtinu, řepu cukrovku, hrozny a další ovoce, brambory, maniok, širok cukrový a další, přičemž se z uvedených biologických materiálů připravuje rmut, tento rmut se fermentuje kvasnicemi a pak
10 destiluje za vzniku ethanolu a uvedených výpalků, **vyznačující se tím**, že tento postup zahrnuje následující stupně:

15

(a) vyčeření výpalků, zahrnující příčnou mikrofiltraci za použití anorganických membrán ze skupiny, zahrnující keramické a minerální membrány, majících velikost pórů v rozmezí od 0,1 do 10 μm ,

20

(b) podrobení vyčeřených výpalků prvnímu chromatografickému oddělování, při kterém se vedou vyčeřené výpalky iontově selektivní kolonou pro oddělení glycerolu a betainu ve formě směsi od ostatních složek vyčeřených výpalků,

(c) podrobení směsi glycerolu a betainu druhému chromatografickému oddělování, při kterém se vede tato směs druhou iontově selektivní kolonou, ve které se glycerol oddělí od betainu, a

25

(d) vyčištění takto odděleného glycerolu a betainu.

2. Způsob podle nároku 1, **vyznačující se tím**, že stupně fermentace, destilace, vyčeření, chromatografického oddělování a čištění představují část kontinuálního procesu.

30

3. Způsob podle nároku 1 nebo 2, **vyznačující se tím**, že stupeň vyčeření dále zahrnuje počáteční odstředivé oddělování pevných látek od kapalných složek předtím, než se podrobí výpalky mikrofiltraci.

35

4. Způsob podle libovolného z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že se příčná mikrofiltrace provádí v jednotce s membránami na bázi alfa oxidu hlinitého o velikosti pórů 0,2 μm .

40

5. Způsob podle libovolného z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že vyčeřené výpalky ze stupně (a) se enzymaticky zpracují k hydrolyzování proteinového materiálu.

6. Způsob podle libovolného z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že se permeát z mikrofiltračního stupně zkoncentruje před vedením tohoto podílu iontově selektivním materiálem na co možná nejvýše dosažitelnou koncentraci pevných látek.

45

7. Způsob podle nároku 6, **vyznačující se tím**, že permeát se zkoncentruje na koncentraci 50 až 75 % pevného podílu a vzniklé krystalky síranu draselného se odstraní.

50

8. Způsob podle libovolného z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že první chromatografický oddělovací stupeň se provádí za použití silné kyselé kationtovýmenné pryskyřice v draselné formě se střední velikostí částic přibližně 375 mikrometrů a s kapacitou retence vlhkosti přibližně 52,5 %.

9. Způsob podle libovolného z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že se podíl glycerol/betain z prvního chromatografického oddělovacího stupně před odvedením do druhého chromatografického oddělovacího stupně zkoncentruje na přibližně 75 % hmotnostních.
- 5 10. Způsob podle libovolného z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že se druhý chromatografický oddělovací stupeň provádí za použití polystyrenové silné báze aniontovýměnné gelové pryskyřice v síranové formě se střední velikostí částic přibližně 350 mikrometrů a kapacitou retence vlhkosti v rozmezí od 41 do 46 %.
- 10 11. Způsob podle některého z předchozích nároků 1 až 10, **vyznačující se tím**, že druhý chromatografický oddělovací stupeň zahrnuje odvedení uvedených vyčěřených výpalků do chromatografického oddělovacího systému, zahrnujícího silnou kyselou kationtovýměnnou pryskyřici ve vápníkové formě se střední velikostí částic přibližně 350 mikrometrů a kapacitou retence vlhkosti v rozmezí od 57,5 do 61,0 %.
- 15 12. Způsob podle libovolného z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že podíl glycerolu se vyčistí iontovou výměnou, odpařením na koncentraci 80 až 85 % glycerolu, další destilací na téměř čistý glycerol a rafinací na ultra-čistý glycerol.
- 20 13. Způsob podle libovolného z předchozích nároků, **vyznačující se tím**, že podíl glycerolu a podíl betainu, které pocházejí z druhého chromatografického oddělovacího stupně, se každý podrobí iontové výměně dalšímu zkoncentrování a vyčištění destilací a rafinací na glycerol a krystalizaci na hydrochlorid betainu a betain.

25

2 výkresy

